Ueber die

Jodadditionsprodukte

der

Acetylendicarbonsäure, Tetrolsäure und Propiolsäure.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich - Wilhelms - Universität zu Berlin

genehmigt

und

nebst den beigefügten Thesen öffentlich zu vertheidigen

am 29. März 1893

von

Paul Bruck

aus Berlin.

OPPONENTEN:

Herr stud. rer. techn. ERNST LIPMANN.
Herr cand. phil. LUDWIG MICHAELIS.
Herr Dr. ALFRED SALOMON.

Berlin 1893.

Druck von J. L. Fernbach, Friedrichstr. 87.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535713_0231

Meinen Eltern

Einleitung.

Das Verhalten des Chlors und Broms, sowie der Halogenwasserstoffsäuren gegenüber den ungesättigten Säuren der aliphatischen Reihe bezüglich ihrer Additionsfähigkeit an dieselben, ist seit langer Zeit bekannt. Die Säuren mit doppelter Kohlenstoffbindung nehmen ein Molekül, die mit dreifacher meist zwei Moleküle derselben auf. Dagegen finden sich noch recht ungenaue Angaben über die Additionsfähigkeit des Jods.

In Beilsteins[1]) Handbuch der Organischen Chemie ist noch ganz allgemein angegeben, dass die Säuren von der Formel $C_n H_{2n} O_4$ ein Molekül Halogen addieren. Auch für die Propiolsäurereihe[2]) wird bezüglich der Additionsfähigkeit deren Glieder zu den Halogenen das besondere Verhalten des Jods nicht hervorgehoben.

Liebermann und Sachse[3]) haben vor kurzem zuerst auf die Verschiedenheit hingewiesen, die in der Aufnahmefähigkeit von Jod zwischen den Säuren mit doppelter und denen mit dreifacher Kohlenstoffbindung besteht, indem im Allgemeinen nur die letzteren ein Molekül davon aufzunehmen vermögen.

Dass sich dagegen zwei Moleküle Jod, wie es beim Chlor und Brom oft der Fall ist, unter Umwand-

---

[1]) Beilstein I, pag. 613.
[2]) Beilstein I, 489.
[3]) Ber. XXIV, 2588 u. 4112.

lung der dreifachen in eine einfache Bindung an Säuren angelagert hätten, ist bisher noch nicht beobachtet worden. Es war nun von Interesse gerade die Jodadditionsprodukte von Säuren mit dreifacher Kohlenstoffbindung kennen zu lernen, da sie sich wegen der voraussichtlich grösseren Reaktionsfähigkeit gegenüber den anderen Halogenadditionsprodukten vorzüglich zu stereochemischen Untersuchungen eignen mussten.

Bisher war nur das Dijodid der Propiolsäure von Homolka und Stolz[1]) dargestellt.

Liebermann und Sachse haben dann die Jodadditionsfähigkeit der Phenylpropiolsäure, Stearolsäure und Behenolsäure gezeigt und dabei gefunden, dass die Reaktion häufig durch Gegenwart wasserfreien Eisenjodürs in Schwefelkohlenstofflösung beträchtlich erleichtert wird. Dagegen gelang es den genannten Forschern auch mit Hilfe dieses Ueberträgers nicht, an die eine doppelte Bindung enthaltende Zimmtsäure, Eruka-, Brassidin-, Elaidin-, Piperinsäure Jod anzulagern.

Bezüglich der Festigkeit mit der das Jod an organischen Resten hängt, hat Wislicenus[2]) eine Reihe von Versuchen ausgeführt, in denen er die Reaktionsdauer bei der Einwirkung gejodeter Substanzen auf Natracetessigester für den Austausch des Natriums gegen einen organischen Rest zum Maassstab wählte. Er fand auf diese Weise als Regel, dass die „Haftenergie“ des Jodes mit der Länge des Alkylrestes wächst, dass sie ferner am ungesättigten Kohlenstoffatom grösser ist, als am gesättigten, dagegen durch die Nähe von Carboxylgruppen vermindert wird.

In Einklang mit dem letzten Teil dieser von Wislicenus gefundenen Gesetzmässigkeit steht eine gelegentliche Bemerkung Liebermanns, der die grössere Leichtigkeit der Jodaufnahme, die Jodphenylacetylen[3]) gegenüber der Phenylpropiolsäure zeigt, der Abwesenheit einer Carboxylgruppe zuschreibt.

Peratoner[4]) greift diese Auffassung Liebermanns an, indem er den Grund, aus dem sich die Jodaddition bei gewissen Acetylenderivaten schneller

---

[1]) Ber. XVIII, 2284.
[2]) Ann. 212, 247.
[3]) a. a. O.
[4]) Gazz. chim. ital. XXII, p. II, 1892.

als bei andern vollzieht, in dem Vorhandensein einer C≡CH Gruppe sieht. Er belegt seine Annahme durch eine Anzahl von Beispielen, die allerdings auch seiner Auffassung Raum geben, ohne indessen Liebermanns Ansicht irgentwie zu widerlegen. Auf diesen Punkt werde ich im experimentellen Teil der Arbeit noch einmal zurückkommen.

In Folgendem habe ich auf Veranlassung des Herrn Professors Liebermann die Jodadditionsprodukte der Acetylendicarbonsäure und Tetrolsäure näher untersucht nnd zugleich die letztere in Bezug auf die Leichtigkeit der Jodaufnahme mit der Propiolsäure als einer solchen, welche die Gruppe —C≡CH enthält, verglichen. Ferner habe ich einige Säuren mit doppelter Kohlenstoffbindung auf ihr Verhalten gegen Jod geprüft und und ihre Nichtaufnahmefähigkeit desselben constatiert.

Experimenteller Teil.

I.

Acetylendicarbonsäuredijodid [Dijodfumarsäure]
COOH . CJ = CJ — COOH.

Die von Bandrowski[2]) entdeckte Acetylendicarbonsäure wurde nach dem von Baeyer[1]) verbesserten Verfahren dargestellt.

50 g Bibrombernsteinsäure wurden in möglichst concentrierter alkoholischer Lösung mit $^5/_4$ der berechneten Menge alkoholischen Kalis allmählich unter kräftigem Durchschütteln versetzt und sodann noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach dem Erkalten wurde die Mutterlauge scharf abgesaugt, und der aus Bromkali und Acetylendicarbonsaurem Kali bestehende Rückstand in möglichst wenig Wasser gelöst. Aus der Lösung fällt das saure Kaliumsalz der Acetylendicarbonsäure beim Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Tropaeolinreaktion als völlig weisser, reiner Niederschlag, aus dem dann die freie Säure durch Zersetzen desselben mit 40%iger Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether gewonnen wurde.

---

[1]) Ber. XVIII, 677.
[2]) Ber. X, 838.

Baeyer schreibt ein 15—20 maliges Extrahieren mit Aether vor, doch waren nach 8—9 maligem Ausschütteln keine nennenswerten Mengen Acetylendicarbonsäure mehr in der wässrigen Lösung enthalten.

Dijodfumarsäure COOH . CJ = CJ — COOH.

1 g Acetylendicarbonsäure wurde mit 2,1 g Jod (=1 Molekül) in ätherischer Lösung 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Nach dem Entfernen des überschüssigen Jods mit schwefliger Säure und Abdunsten des Aethers konnte im Rückstand kein Jod nachgewiesen werden. Derselbe bestand aus unveränderter Acetylendicarbonsäure. Eine Wiederholung des Versuches unter Zusatz von Eisenjodür hatte dasselbe Resultat. Dagegen erwies sich die Anwendung von Wärme als erfolgreich.

Die Dijodfumarsäure wird am besten so dargestellt, dass molekulare Mengen von Jod und wasserfreier Acetylendicarbonsäure im Einschmelzrohr in ätherischer Lösung 5—6 Stunden auf 100° erhitzt werden. Hierauf wird etwa noch vorhandenes Jod durch Einleiten von schwefliger Säure entfernt, zur Trockne gebracht, und der so erhaltene, etwas schmierige Rückstand durch Auswaschen mit Benzol von den harzigen Verunreinigungen befreit.

Nach dem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Benzol und Aether, durch Abdunsten des letzteren, erhält man die Substanz in hübschen farblosen Nädelchen. Diese zersetzen sich bei 192° unter Entwicklung von Joddämpfen. Die Substanz ist in Alkohol und Aether leicht, schwerer in Wasser löslich, fast unlöslich in Benzol. Ihre wässrige Lösung, aus der die Verbindung übrigens durch Mineralsäuren ausgefällt werden kann, bräunt sich nach kurzer Zeit infolge von Jodabscheidung.

Analyse nach dem Trocknen bei 120°:

0,2406 g Substanz gaben 0,1185 g CO_2 und 0,0169 g H_2O.

0,2052 g Substanz gaben 0,2609 g AgJ.

	Gefunden:	Berechnet für $C_4J_2O_4H_2$
C	13,43	13,08
H	0,78	0,55
J	68,88	68,94

Dijodfumarsaures Silber $C_4O_4J_2Ag_2$.

Das Salz fällt beim Versetzen einer durch Ammoniak neutralisierten wässrigen Lösung der Dijodfumarsäure mit Silbernitrat in atlasglänzenden Schuppen aus. Es ist ziemlich lichtbeständig; beim Kochen scheidet es unter Gasentwicklung Jodsilber aus. Die im Exsiccator getrocknete Substanz ergab:

0,2425 g Substanz gaben 0,1176 g Ag Cl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_4O_4J_2Ag_2$
Ag	36,50	37,18

Dijodfumarsaures Baryum $C_4O_4J_2Ba + 3$ aq.

Zu seiner Darstellung wurde eine nicht zu concentrierte wässrige Lösung der Dijodfumarsäure mit Baryumcarbonat neutralisiert und vom überschüssigen Baryumcarbonat abfiltriert. Beim Versetzen mit Alkohol fiel das Salz flockig amorph und krystallisierte dann, nochmals in möglichst wenig Wasser gelöst, beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure in centimeterlangen vierseitigen Prismen; dieselben enthielten anscheinend 3 Moleküle Kristallwasser.

Analyse: 0,2635 g Substanz gaben 0,1103 g $BaSO_4$.

	Gefunden:	Berechnet für $C_4O_4J_2Ba + 3$ aq.
Ba	24,58	24,83

Die Krystallwasserbestimmung konnte nicht scharf zu Ende geführt werden, da bei der zum Austreiben desselben nötigen Temperatur von 120° bereits Zersetzung des Salzes eintrat. Nach 18 stündigem Trocknen betrug der Gewichtsverlust, der aber noch nicht ganz beendet war

	Gefunden:	Berechnet für $C_4O_4J_2Ba + 3$ aq.
H_2O	8,47	9,71

Dijodfumarsaures Calcium $C_4O_4J_2Ca + C_2H_5OH$.

Eine Lösung der Dijodfumarsäure in 75 %igem Alkohol wurde mit Calciumcarbonat neutralisiert, vom überschüssigem Carbonat filtriert und mit Aether versetzt. Das Salz fällt in feinen mikroskopischen Nädelchen. Dieselben enthalten ein Molekül Kristallalkohol, den sie bei 110° noch nicht verlieren. Bei höherer Temperatur zersetzt sich das Salz. Es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

Analyse: 0,5710 g Substanz gaben 01712 g $CaSO_4$

Gefunden:	Berechnet für $C_4O_4J_2Ca + C_2H_5OH$
8,85	8,87

Der Kristallalkohol wurde in der wässrigen Lösung des Salzes durch die Jodoformreaktion nachgewiesen. Die freie Dijodfumarsäure zeigte dieselbe nicht.

Dijodfumarsaures Ammon $C_4O_4J_2(NH_4)_2$.

Es fällt beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Dijodfumarsäure mit alkoholischem Ammoniak als sandig krystallinisches Pulver. Es ist leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich.

Analyse: 0,2736 g Substanz gaben 16,0 cbcm N bei 761 mm und 19°.

	Gefunden:	Berechnet für $C_4O_4J_2(NH_4)_2$
N	6,73	6,98

Dijodfumarsäuredimethylester $C_4O_4J_2(CH_3)_2$.

Derselbe wurde durch zweistündiges Erhitzen des Dijodfumarsauren Silbers mit Methyljodid im Einschmelzrohr auf dem Wasserbade erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde mit Aether extrahiert, und der nach dem Abdunsten verbleibende Rückstand mehrmals aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Der Ester scheidet sich dabei in farblosen, stark glänzenden Nadeln vom Smp. 126° aus.

Analyse: 0,2460 g Substanz gaben 0,1634 g CO_2 und 0,0383 g H_2O.

0,2133 g Substanz gaben 0,2549 g Ag J.

	Gefunden:	Berechnet für $C_4O_4J_2(CH_3)_2$
C	18,11	18,23
H	1,73	1,53
J	64,48	64,05

Dijodfumarsäurediaethylester $C_4O_4J_2(C_2H_5)_2$

wurde in analoger Weise aus Dijodfumarsaurem Silber und Aethyljodid erhalten. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert er in glänzenden, centimeterlangen, farblosen Nadeln vom Smp. 88,5°.

Analyse: 0,2002 g Substanz gaben 0,1687 g CO_2 und 0,0478 g H_2O.

0,1973 Substanz gaben 0,2178 g

	Gefunden:	Berechnet für $C_4O_3J_2(C_2H_5)_2$
C	22,98	22,69
H	2,66	2,36
J	59,53	59,81

Dijodfumarsäurediphenylester $C_4O_4J_2(C_6H_5)_2$.

Zu seiner Darstellung wurde das Dijodfumarsäurechlorid [s. u.] mit der molekularen Menge fein gepulverten, trocknen Natriumphenolats ½ Stunde am Rückflusskühler digeriert, die Benzollösung nach dem Filtrieren abgedampft, und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so den Diphenylester in seidenglänzenden, fein verfilzten Nädelchen. Dieselben sind in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Wasser unlöslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 127°.

Analyse: 0,1446 g Substanz gaben 0,1950 g CO_2 und 0,0287 g H_2O.

0,1835 g Substanz gaben 0,1653 g Ag J.

	Gefunden:	Berechnet für $C_4O_4J_2(C_6H_5)_2$
C	36,78	36,98
H	2,21	1,93
J	48,59	48,75

Dijodfumarsäurechlorid $C_4O_2J_2Cl_2$.

Die Dijodfumarsäure reagiert mit Phosphorpentachlorid bereits in der Kälte. Um das Säurechlorid darzustellen, verfährt man am besten so, dass man 2½ Moleküle Phosphorpentachlorid allmählich zu einem Molekül Dijodfumarsäure bringt und dann das Gemisch noch eine Stunde mässig auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten giesst man das Reaktionsprodukt in Eiswasser und rührt einige Minuten, bis zum Erstarren des Säurechlorides, kräftig durch. Die Substanz wird nach dem Filtrieren zunächst auf Porzellan gestrichen ins Vacuum gebracht, wobei sie schon fast rein zurückbleibt, und dann noch mehrmals durch Umkristallisieren und Abpressen zwischen Fliesspapier gereinigt. Bei recht langsamem Verdunsten des Benzols erhält man die Verbindung in grammschweren, längsgestreiften, schiefwinkligen Plättchen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 49°.

Analyse: 0,2920 g Substanz gaben 0,5438 g Ag J + Ag Cl. Das durch Ammoniak vom Jodsilber getrennte Ag Cl betrug 0,1896 g.

	Gefunden:	Berechnet für $C_4 O_2 J_2 Cl_2$
Cl	17,14	17,57
J	62,67	62,63

Die Substanz ist in allen üblichen Lösungsmitteln bis auf Wasser sehr leicht löslich. Mit diesem zersetzt sie sich in der Kälte nur langsam, rasch beim Erwärmen. Die freie Säure konnte auf diese Weise nicht regeneriert werden, da sich dieselbe mit Wasser bereits weiter zersetzt, wohl aber beim Erwärmen mit Methyl- und Aethylalkohol die oben beschriebenen Dimethyl- und Diaethylester, die durch ihre Schmelzpunkte identificiert wurden.

Dijodfumarsäurediamid $C_4O_2J_2(NH_2)_2$.

Es bildet sich beim Eintragen des Dijodfumarsäurechlorids in gut gekühlten wässrigen Ammoniak. Dabei fällt das Amid als farbloses, amorphes Pulver, das sich in allen angewandten Mitteln als unlöslich erwies. Bei 210° tritt unter Entwicklung von Joddämpfen Zer-

setzung ein. Die Substanz wurde nacheinander mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen zur Analyse gebracht.

0,2140 g Substanz gaben 14,9 cbcm N bei 19° und 768 mm.

Gefunden:	Berechnet für $C_4O_2J_2N_2H_4$
N 8,09	7,67

Dijodfumarsäuredianilid $C_4O_2J_2(NH \cdot C_6H_5)_2$.

Die Verbindung fällt beim Zusammengiessen der ätherischen Lösungen des Säurechlorids und Anilins in weissen, amorphen Flocken. Die Reaktion ist so heftig, dass der Aether dabei ins Sieden geräth. Von dem mitgefallenen salzsauren Anilin wird es leicht durch Auswaschen mit heissem Wasser befreit und kann dann durch Lösen in etwa 500 Teilen siedenden Alkohols, in den es nach längerem Kochen übergeht, und Ausfällen mit Wasser in mikroskopischen Nädelchen erhalten werden. Dieselben zersetzen sich bei etwa 230° unter Entwicklung von Joddämpfen. Die Substanz ist in Alkohol sehr schwer löslich, in Wasser, Benzol, Chloroform und Aether unlöslich.

Analyse: 0,1962 g Substanz gaben 0,2678 g CO_2 und 0,0442 g H_2O.

0,1873 g Substanz gaben 0,1691 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}O_2J_2N_2H_{12}$
C 37,23	37,28
H 2,50	2,37
J 48,70	48,93

Die Stickstoffbestimmungen gaben wegen der sehr schweren Verbrennbarkeit der Substanz stets zu geringe Werte.

0,1805 g Substanz gaben 9,9 cbcm N bei 20° und 761 mm.

0,2905 g Substanz gaben 11,6 cbcm N bei 18° und 763 mm.

Gefunden:		Berechnet für $C_{16}O_2J_2N_2H_{12}$
I.	II.	
N 3,42	4,64	5,41

Zur Constitution des Acetylendicarbonsäuredijodids.

In eine Lösung des Acetylendicarbonsäuredijodids in absolutem Alkohol wurden allmählich 9 g [= d. 3fachen ber. Menge] 3%igem Natriumamalgams in der Kälte eingetragen. Nachdem in etwa 3 Tagen die Reaktion zu Ende geführt war, wurde der Alkohol abgedampft, und der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen. Maleïnsäure, die sich selbst in geringer Menge durch die Schwerlöslichkeit ihres Baryumsalzes hätte verraten müssen, konnte in der Lösung nicht nachgewiesen werden. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde die Lösung nun mit Aether extrahiert und dabei die angewandte Menge Acetylendicarbonsäuredijodid zu 80 % zurück erhalten.

Eine Wiederholung des Versuchs in der Wärme ergab dasselbe Resultat, während bei einem Reduktionsversuch mit Zinkstaub und 50%iger Essigsäure die Substanz gänzlich verschmierte.

Die Leichtigkeit, mit der das Acetylendicarbonsäuredijodid schon beim Stehen in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Jod abscheidet, liess schliesslich noch von einem Reduktionsversuch, der in der folgenden von Baeyer angegebenen Weise[1]) vorgenommen wurde, Erfolg hoffen.

2 g Acetylendicarbonsäuredijodid wurden in 20 cbcm. Wasser gelöst, die Lösung schwach alkalisch gemacht, und sodann ein starker Kohlensäurestrom hindurchgeleitet. Nachdem die wässrige Lösung durch Einstellen in eine Kältemischung zum teilweisen Erstarren gebracht war, wurden, immer unter starkem Einleiten von Kohlensäure 21 g [= der dreifachen berechneten Menge] 3%iges Natriumamalgam in drei Portionen zugefügt. Nachdem die Reaktion in etwa 1½ Stunden beendet war, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand erwies sich jedoch als unverändertes Ausgangsmaterial.

Bei einer Steigerung der Versuchstemperatur auf 30—40° blieb Natriumamalgam ebenfalls wirkungslos; nur trat hierbei schon teilweise eine weitergehende Zersetzung des Acetylendicarbonsäuredijodids ein, sodass nur ein geringer Teil desselben zurückerhalten wurde.

---

[1]) Ann. 251, 291.

Da so eine direkte Aufklärung über die Zugehörigkeit des Acetylendicarbonsäuredijodids zur Maleïn- oder Fumarsäure nicht erbracht werden konnte, wurde versucht, ob nicht mit einem der sonst die Umwandlung der maleïnoïden in die fumaroïde Form bewirkenden Mittel eine Veränderung im Verhalten meiner Substanz hervorgerufen werden könnte. Es war dies von vornherein schon nicht wahrscheinlich, da bei der Darstellung des Säurechlorids hierzu die beste Gelegenheit gegeben war, dies aber seine Zugehörigkeit zum Ausgangsmaterial durch die Identität, der aus ihm durch Methyl- und Aethylalkohol dargestellten Ester mit den aus dem Silbersalz erhaltenen, erwiesen hatte.

Zunächst wurde das Acetylendicarbonsäuredijodid auf sein Verhalten gegen Bromwasserstoff geprüft.

Eine wässrige Lösung des Acetylendicarbonsäuredijodids wurde bei 0° mit Bromwasserstoffsäure gesättigt und dann bei gewöhnlicher Temperatur zwei Tage lang stehen gelassen. Während sich die Maleïnsäure dabei, wie Fittig[1]) gezeigt hat, soweit sie nicht Bromwasserstoff addiert, Fumarsäure umlagert, zeigte meine Substanz weder im Zersetzungspunkt noch in der eignen Löslichkeit, oder der ihrer Salze, irgend welche Veränderung.

Auch nach einem 6 stündigen trocknen Erwärmen auf 160°, durch welches z. B. Brommaleïnsäure in Bromfumarsäure übergeführt wird, zeigte die Substanz noch das gleiche Verhalten.

Charakterisch für die Maleïnsäure ist besonders die Leichtigkeit ihrer Anhydridbildung. Es wurde deshalb das Säurechlorid des Acetylendicarbonsäuredijodids in dieser Beziehung geprüft.

2½ g des Säurechlorids wurden mit fein gepulvertem trocknem Bleinitrat in einem durch Chlorcalciumrohr gegen die Luftfeuchtigkeit geschützten Kölbchen auf dem Wasserbade erhitzt. Eine schwache Reaktion, die sich durch Auftreten geringer Mengen brauner Dämpfe von Stickoxyden bemerkbar machte, trat erst nach einer halben Stunde ein. Zugleich begannen aber auch ziemlich reichliche Mengen von Jod in den Kolbenhals zu destillieren. Es trat also bei dieser Temperatur bereits Zersetzung ein. Beim Extrahieren mit Aether und Verdunsten desselben blieben nur geringe

[1]) Ann. 188, 91.

Mengen einer schmierigen Substanz, die sich nach dem Umkristallisieren aus Benzol durch ihren Schmelzpunkt und das Verhalten gegen Alkohol als unverändertes Säurechlorid erwiesen.

Der Versuch wurde dann noch einmal in concentrierter Benzollösung beim Siedepunkt derselben wiederholt. Hierbei trat aber weder mit Bleinitrat noch mit Bleioxyd eine Reaktion ein, und die angewandten Mengen des Säurechlorids wurden nach Extraktion mit Benzol und Verdunsten desselben unverringert zurückerhalten.

Alle diese Versuche lassen darauf schliessen, dass nicht, wie anfangs [1]) angenommen, die nach Wislicenus' Theorie zu erwartende Dijodmaleïnsäure, sondern Dijodfumarsäure vorliegt. Es wäre dies auch nicht verwunderlich, da eine umlagernde Wirkung des Jods bereits von Anschütz [2]) an den Estern der Maleïnsäure beobachtet worden ist. Eine solche wäre bei der Bildung des Acetylendicarbonsäuredijodids im Einschmelzrohr bei 100° wohl denkbar, und man muss daher demselben, da jedenfalls kein Grund dagegen spricht, vorläufig wohl die fumaroide Form zuerkennen.

Zersetzung des dijodfumarsauren Silbers beim Kochen mit Wasser.

Bei längerem Stehen des dijodfumarsauren Silbers mit Wasser in der Kälte, sofort beim Kochen damit, zersetzt sich dasselbe unter Jodsilberabscheidung und Kohlensäureentwicklung. Die vom ausgeschiedenen Jodsilber abfiltrierte Lösung war jodfrei und reagierte stark sauer.

Um den Verlauf der Reaktion näher kennen zu lernen, wurde zunächst die Jodsilber- und Kohlensäureabspaltung quantitativ bestimmt. Zu dem Behuf wurde die in Wasser suspendierte Substanz in einem Kölbchen mit doppelt durchbohrtem Korken gekocht.

Durch die eine Stopfenöffnung wurde vermittelst eines bis auf den Kolbenboden reichenden Rohres kohlensäurefreie Luft eingeführt, während auf die andere ein Rückflusskühler aufgesetzt war, durch den die sich entwickelnde Kohlensäure in eine Vorlage mit Barytwasser geleitet wurde. Diese wurde durch ein aufgesetztes

[1]) Ber. XXIV, 4118.
[2]) Ber, XII, 2283.

Kalirohr gegen die äussere Luft abgeschlossen. Von den beiden so angestellten Versuchen wurde I nach ½, II nach ¾ Stunde abgebrochen.

Der in der Vorlage ausgefallene kohlensaure Baryt wurde in schwefelsauren übergeführt und als solche gewogen. Das ausgeschiedene Jodsilber wurde vor seiner Bestimmung noch einmal mit verdünnter Salpetersäure aufgekocht, um etwa noch unzersetzte Substanz zu entfernen. Im Filtrat davon wurde dann das noch vorhandene Silber durch Salzsäure gefällt.

I. 1,0328 g Substanz gaben 0,7325 g $BaSO_4$ und 0,7385 g Ag J.
Im Filtrat 0,0538 g Ag Cl.

II 1,0207 g Substanz gaben 0,8002 g $BaSO_4$ und 0,8230 g Ag J.
Das Filtrat war silberfrei.

Die Abspaltung betrug also:

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für Abspaltung von 2 CO_2 und 2 Ag J
CO_2	13,43	14,81	15,14
Ag	32,92	37,12	37,18

Die bei dem Versuch I. im Filtrat noch gefundene Silbermenge stimmt zu dem an 15,14 % fehlenden Kohlensäurequantum, wenn man annimmt, dass wegen zu frühen Abbrechens des Versuchs noch ein geringer Teil der Substanz unverändert geblieben war.

Jedenfalls ergiebt sich aus diesen Bestimmungen der Verlauf der Reaktion in der Weise, dass sich aus dem dijodfumarsauren Silber beide Carboxylgruppen in Form von Kohlensäure abspalten, während Jod und Silber als Jodsilber austreten.

Es fragt sich nun, was aus den beiden mittelständigen Kohlenstoffatomen geworden ist. Dieselben mussten, da sich freie Kohle nicht ausgeschieden hatte, mit Wasser und vielleicht dem Luftsauerstoff in Reaktion getreten sein. Schon oben war gesagt, dass die vom Jodsilber abfiltrierte Flüssigkeit stark sauer reagierte. Um die Natur der Säure zu erkennen, wurde in der Weise verfahren, dass die mit Natriumcarbonat neutralisierte Flüssigkeit abgedampft, und der Rückstand folgenden Proben unterzogen wurde:

Ein Teil desselben wurde mit arseniger Säure geglüht. Es gab keine Kakodylreaktion.

Eine weitere Menge wurde in Wasser gelöst mit ammoniakalischer Calciumchloridlösung versetzt. Es enstand kein Niederschlag.

Mit Silbernitrat gab der in Wasser gelöste Rückstand ein unlösliches Silbersalz, das beim Kochen unter Schwärzung Kohlensäure entwickelte.

Mit einer ammoniakalischen Silberlösung zeigte seine wässrige Lösung Spiegelbildung.

Durch diese Versuche war die Anwesenheit von Essigsäure und Oxalsäure ausgeschlossen; dagegen lassen die beiden letzten auf Ameisensäure schliessen. Demnach kann man also folgende Reaktionsgleichung aufstellen:

$$\begin{aligned} COO\,Ag - CJ = CJ - COO\,Ag + 2\,H_2\,O + O_2 \\ = 3\,Ag\,J + 2\,CO_2 + 2\,H\,CO_2\,H, \end{aligned}$$

wobei anzunehmen ist, dass zunächst durch Wasseranlagerung gebildeter Formaldehyd sich sofort in statu nascendi durch Sauerstoffaufnahme in Ameisensäure verwandelt hat.

Zersetzung des dijodfumarsauren Silbers beim trocknen Erhitzen.

Erhitzt man dijodfumarsaures Silber trocken auf 145°, so verpufft es unter Kohlensäure-, Jodsilber- und Russabscheidung, indem es sich glatt nach der Formel:

$$COOAg\,.\,CJ = CJ - COOAg = 2\,CO_2 + 2Ag\,J + 2\,C$$

zerlegt. Nebenbei tritt ein schwacher an Jodacetylen erinnernder Geruch auf.

II.

Bijodkrotonsäure $CH_3 . CJ = CJ - COOH$.

Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche war die Tetrolsäure. Um zu derselben zu gelangen, wurde zunächst nach Geuther [1]) durch Behandeln von Acetessigester mit Posphorpentachlorid und Zersetzen der entstandenen Säurechloride mit Wasser die β-Chlor- und β-iso-Chlorkrotonsäure dargestellt und durch Destillation mit Wasserdampf von einander getrennt. Beide wurden dann nach Angaben von Friedrich [2]) auf Tetrolsäure verarbeitet.

Bijodkrotonsäure.

Die Tetrolsäure addiert Jod bereits in der Kälte, rascher auf Zusatz von Eisenjodür und am besten bei Anwendung von Wärme. Um die Erleichterung der Reaktion durch Eisenjodür zu bestimmen, wurden 3 g Tetrolsäure mit 6 g Jod (= $^2/_3$ Mol.) einmal unter Zusatz von 0,3 g wasserfreien Eisenjodürs, das andere Mal ohne dasselbe in Schwefelkohlenstofflösung bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es wurden nur $^2/_3$ der berechneten Menge Jod angewandt, da die Reaktion nicht ganz quantitativ verläuft, und ihre Vollendung sich sonst nicht bequem durch Entfärbung gekennzeichnet hätte. Die mit Eisenjodür versetzte Portion zeigte bereits nach 3 Tagen nur noch eine hellrosa Färbung, die dann nicht weiter abnahm, während

[1]) Journ. f. pr. Ch. 1871. 237.
[2]) Ann. 219. 319. 342.

bei der andern dieser Zeitpunkt erst nach 6—7 Tagen eintrat.

Zur Darstellung der Bijodkrotonsäure verfährt man am besten so, dass man eine Lösung der Tetrolsäure in Chloroform, mit der berechneten Menge gleicher Moleküle Jods versetzt, 5—6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Zusatz von Eisenjodür ist, wenn man in der Wärme arbeitet, nicht erforderlich. Man entfernt sodann überschüssiges Jod mit etwas wässriger schwefliger Säure und krystallisiert nach dem Abdunsten des Chloroforms den Rückstand zweimal aus siedendem Wasser um. So erhält man die Bijodkrotonsäure in schönen, farblosen Nadeln vom Smp. 125°, die übrigens sehr lichtempfindlich sind und deshalb im Dunkeln aufbewahrt werden müssen. Bei langsamem Verdunsten ihrer Lösung in Chloroform bleibt die Substanz in Form massiver, wasserklarer etwas gelblichgrüner, vierseitiger Prismen zurück. Sie ist in Alkohol, Aether, Chloroform leicht, schwer in Wasser löslich, namentlich auf Zusatz von Mineralsäuren. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig.

Analyse der exsiccatortrocknen Substanz:

0,2326 Subst. gaben 0,1195 g CO_2 und 0,0255 g H_2O.

0,1753 g Subst. gaben 0,2449 g AgJ.

	Gef.	Ber. f. $C_4J_2O_2H_4$.
C	14,01	14,24
H	1,22	1,19
J	75,36	75,07

Bijodkrotonsaures Silber $C_4J_2O_2H_3Ag$

fällt beim Versetzen der mit Ammoniak vesetzten Lösung der Bijodkrotonsäure mit Silbernitrat in Form atlasglänzender, federartig ausgezackter Blättchen. Dem Licht längere Zeit ausgesetzt wird es gelb, ebenso beim Stehen mit Wasser.

Analyse: 0,1800 g Subst. gaben 0,0587 g AgC_2.

	Gef.	Ber. f. $C_4J_2O_2H_3Ag$
Ag	23,90	24.32

Kalium - Natrium - Ammoniumsalz sind leicht lösliche Nädelchen; das Bleisalz fällt beim Versetzen der wässrigen Ammoniumsalzlösung mit Bleiacetat als körnigkrystallinischer Niederschlag.

Bijodkrotonsäureätylester

$$CH_3 - CJ = CJ - COOC_2H_5.$$

2 g bijodkrotonsauren Silbers wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodaethyl 2 Stunden im Rohr auf dem Wasserbade erhitzt und das Reaktionsgemisch mit Aether extrahiert. Beim Verdunsten blieb der Ester in Gestalt eines braunen Oels zurück, das durch Destillation mit Wasserdämpfen von schmierigen Verunreinigungen befreit wurde. Es wurde dann nochmals mit Aether aufgenommen, und derselbe nach dem Trocknen mit Chlorcalcium abgedunstet. So gewonnen stellt der Ester ein farbloses Oel dar, das selbst nach 24stündigem Stehen im Eisschrank noch nicht erstarrte. Bei dem Versuch es zu destillieren zersetzte es sich grössten Teils.

Analyse: 0,2012 g Substanz gaben 0,2576 g AgJ.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_6J_2O_2H_8$
J	69,04	69,31

Bijodkrotonsäureamid

$$CH_3 - CJ = CJ - CONH_2$$

2 g fein gepulverter Bijodkrotonsäure wurden mit 1½ g (= 1 Mol.) Phosphorpentachlorid in einem durch ein Chlorcalciumrohr gegen Luftfeuchtigkeit geschützten Kölbchen zusammen gebracht. Sofort trat heftige Reaktion ein, und nach zwei Minuten war die ganze Masse verflüssigt. Nachdem das Reaktionsgemisch noch 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt war, wurde dasselbe nach vorheriger guter Kühlung in kaltes wässriges Ammoniak gegossen. Das dabei in schneeweissen Flocken ausgefallene Amid wurde

dann durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in glänzenden, verfilzten Nadeln gewonnen. Diese schmolzen nach vorheriger Bräunung bei 175°—176° unter gänzlicher Zersetzung. In Alkohol sind sie leicht, im Wasser sehr schwer löslich.

Analyse: 0,2001 g Subst. gab. 0,2779 g Ag J,

	Gef.	Ber. f. $C_4J_2ONH_5$
J	74,92	75,38

Zersetzung der Bijodkrotonsäure mit Wasser bei 130°.

Zu erwarten war, dass dieselbe unter Spaltung in Allylenjodid und Kohlensäure nach der Gleichung

$$CH_3 . CJ = CJ - COOH = CH_3 . CJ = CJH + CO_2$$

verlaufen würde. Dem widersprach aber schon dass äussere Ansehen des entstandenen Produktes. Oppenheim beschreibt nämlich das von ihm durch Addition von Jod an Allylen dargestellte Allylenjodid als ein bräunliches bei 0° noch nicht erstarrendes Oel. Erhitzt man jedoch die Bijodkrotonsäure 3—4 Stunden mit Wasser im Einschmelzrohr auf 130°, so bildet sich unter Kohlensäureabspaltung ein dunkelbraunes Oel das teilweise schon nach längerem Stehen im Rohr erstarrte, beim Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben gänzlich in feste Form überging. Aus verdünntem Alkohol krystallisierte es in hübschen glänzenden Blättchen die den Schmelzpunkt 64° zeigten; dieselben färbten sich von ausgeschiedenem Jod am Licht schnell violett. Die Analyse erwies die Substanz als das von Liebermann [1]) durch Addition von Jod an Jodallylen dargestellte Trijodpropylen, auf das auch der gefundene Schmelzpunkt passt.

Analyse: I. 0,2140 g Substanz gaben 0,0860 g CO_2 und 0,0241 g H_2O.

II. 0,2030 g Substanz gaben 0,4437 g Ag J.

III. 0,2138 g Substanz gaben 0,3569 g Ag J.

[1]) Ann. 135. 273.

	Gefunden:			Berechnet für: $C_3 J_3 H_3$.
	I.	II.	III.	
C	8,67	—	—	8,60
H	1,29	—	—	0,72
J	—	89,58	90,05	90,68

Die vom Trijodpropylen abfiltrierte wässrige Lösung enthielt Aceton. Da dasselbe in zu geringer Menge enstanden war, um isoliert und in Substanz nachgewiesen zu werden, wurde etwa der sechste Teil der Flüssigkeit abdestilliert und mit demselben folgende Versuche vorgenommen.

1) Eine Portion wurde mit Kalilauge und Jod versetzt. Augenblicklich trat Bildung von Jodoform ein.

2) Ferner wurde die von Penzoldt vorgeschlagene Indigoprobe [1]) vorgenommen. Einige Cubicentimen des Destillats wurden mit Nitrobenzaldehyd und Kalilauge versetzt; die Lösung färbte sich erst gelb dann grün, schliesslich schied sich ein geringer Niederschlag aus, der von Chloroform mit tiefblauer Farbe aufgenommen wurde.

3) Nitroprussidnatriumprobe von le Nobel [2]) Das alkalisch gemachte Destillat wurde mit einigen Tropfen Nitroprussidnatriumlösung versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich allmählich tief rot und schlug dann nach Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure und Aufkochen in grünblau um.

Während Liebermann [3]) beim Erhitzen des dijodzimmtsauren Silbers mit Wasser einen glatten Zerfall desselben in Kohlensäure, Jodsilber und Phenyljodacetylen constatierte, ist die Zersetzung hier in der complicierteren Weise verlaufen, wie sie Peratoner später beim Erhitzen der freien Dijodzimmtsäure mit Wasser auf 150° gefunden hat. Dabei spaltet sich dieselbe nämlich in Kohlensäure, Acetophenon und das von Liebermann aus Phenyljodacetylen durch Jodaddition erhaltene Trijodstyrol. Die von mir gefundenen Thatsachen kann man durch eine Reihe von

[1]) Zeitschr. f. anal. Ch. 24. 149.
[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 24. 149.
[3]) a. a. O.

Nebenreaktionen in der Weise erklären, dass von dem zunächst aus der Bijodkrotonsäure entstandenen Allylendijodid ein Theil ein Molekül-Jod, ein andrer ein Molekül Jodwasserstoff abspaltet; dass dann das so entstandene Jodallylen das frei gewordene Jod unter Bildung von Trijodpropylen addiert, während das intermediär entstandene Allylen sich mit einem Molekül Wasser zu Aceton vereinigt:

$$CH_3 . CJ = CJ - COOH = CH_3 . CJ = CJH + CO_2$$

$$CH_3 . CJ = CJH \begin{cases} \rightarrow CH_3 - C = CH + J_2 \\ \rightarrow CH_3 - C \equiv CJ + HJ \end{cases}$$

$$CH_3 . C \equiv CJ + J_2 = CH_3 - CJ = CJ_2$$

$$CH_3 . C \equiv CH + H_2O = CH_3 - CO . CH_3$$

Infolge einer vorläufigen mit zu wenig Substanz vorgenommenen Analyse des bei der Zersetzung der Bijodkrotonsäure mit Wasser erhaltenen Produktes, die auf Allylendijodid schliessen liess, war letzteres zur Vergleichung mit dem von Oppenheim [1]) beschriebenen aus Allylen und Jod dargestellt worden. Um sicher ein reines Allylendijodid, das nicht möglicher Weise bromhaltige, seine Krystallisation vielleicht verhindernde Produkte enthielte, zu bekommen, wurde das aus Propylenbromid durch alkoholisches Kali gewonnene Allylen zunächst durch Ueberführung in seine Silberverbindung und Zersetzen derselben mit Salzsäure gereinigt. Das so bereitete völlig reine Gas wurde in einem Kolben mit doppelt durchbohrtem Korken aufgefangen und dann daraus, in dem Maasse, in dem es absorbiert wurde, allmählich in einen mit gesättigter Jod-Jodkaliumlösung beschickten Hempel'schen Apparat gedrückt. Jod-Schwefelkohlenstofflösung erwies sich, vermutlich wegen der anscheinend sehr geringen Löslichkeit des Allylens in diesem Mittel, in dem Falle als weniger geeignet. Bei dieser Modi-

---

[1]) Annal. 182. 124.

fication des Versuchs, die ein gründliches Durchschütteln der Jodlösung mit dem Gase gestattet, kann man die Addition beträchtlich rascher durchführen, als es Oppenheim gelungen ist, der zu seinen Versuchen Monate gebrauchte. In 4 Tagen war ein cbdem. Allylen völlig absorbiert. Das Reaktionsgemisch wurde nun zur Entfernung des Jods mit schwefliger Säure versetzt, das sich dabei gänzlich farblos absetzende Allylendijodid mit Wasserdämpfen übergetrieben. Es wurde dann nach dem Ausschütteln mit Aether vom Wasser abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert und durch Abdunsten vom Aether befreit. Aber auch das so gewonnene Produkt erstarrte nach 8tägigem Stehen im Eisschrank nicht. Die im Pawleskischen Apparat ausgeführte Siedepunktsbestimmung ergab übereinstimmend mit Oppenheims Angabe 198°.

Analyse: 0,2012 g Substanz gaben 0,3209 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für: $C_3 J_2 H_4$.
J 86,04	86,35

Zersetzung des bijodkrotonsauren Silbers beim Kochen mit Wasser.

Bijodkrotonsaures Silber zersetzt sich bei längerem Stehen mit Wasser bereits in der Kälte, sehr rasch beim Kochen damit, indem unter Kohlensäureentwicklung durch Jodsilberabscheidung Gelbfärbung eintritt. Dabei macht sich der charakteristische Geruch nach Jodallylen bemerkbar, das man auch nach dem Absetzen des Jodsilbers in Form feiner Oeltröpfchen in der Flüssigkeit suspendiert sieht.

Zum Nachweis der Kohlensäure wurde das entweichende Gas in Barytwasser geleitet, und der entstandene Niederschlag durch sein Aufbrausen beim Uebergiessen mit Salzsäure als Baryumcarbonat erkannt.

Um das Jodallylen aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren, wurden 1,1 g bijodkrotonsauren Silbers mit Wasser destilliert, und das übergegangene Oel durch Ausschütteln mit Aether und Abdunsten desselben nach dem Trocknen mit Chlorcalcium vom Wasser getrennt. Es blieb als farbloses Oel zurück, dass die von

Liebermann für dasselbe angegebenen Eigenschaften besass.

Die Ausbeute an Jodallylen betrug 0,36 g anstatt 0,41 g war also fast quantitativ.

Um dasselbe in eine charakteristischere und zur Identificierung geeignetere Form zu bringen, wurde es durch Zusammenbringen mit einem Molekül Jod in Schwefelkohlenstofflösung in das von Liebermann aus Jodallylen dargestellte Trijodpropylen verwandelt. Nach zwei Tagen hatte die inzwischen beträchtlich heller gewordene Lösung das Maximum der Entfärbung erreicht. Der Schwefelkohlenstoff wurde nun abgedunstet und der Rückstand aus etwas Schwefeldioxyd enthaltendem verdünntem Alkohol umkristallisirt.

Das Propylentrijodid wurde so in glänzenden Krystallschuppen erhalten, die den von Liebermann angegebenen Schmelzpunkt 64° zeigten.

Analyse: 0,2585 g Substanz gaben 0,4212 g Ag J.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_3 J_3 H_3$
J	89,98	90,68

Die Zersetzung des bijodkrotonsauren Silbers verläuft daher glatt nach der Gleichung:

$$CH_3 . CJ = CJ \quad COO\,Ag = CH_3 . C = CJ + CO_2 + Ag\,J.$$

Dies bestätigte auch noch die Wägung des bei der Reaktion ausgeschiedenen Jodsilbers.

0,3017 g Substanz gaben nach halbstündigem Kochen 0,1581 g Ag J.

	Gefunden:	Berechnet für:
Ag J	52,39	52,82

III.

Bijodakrylsäure CHJ = CJ — COOH.

Um Peratoners Behauptung über den Einfluss der Gruppe C≡ CH auf die Leichtigkeit der Jodaufnahme an einem Beispiel zu prüfen, wurde schliesslich noch die Propiolsäure, deren Dijodid, wie oben erwähnt, bereits von Homolka und Stolz dargestellt worden ist, in dieser Beziehung unter gleichen Versuchsbedingungen mit der Tetrolsäure verglichen.

3 g Propiolsäure vom Siedepunkt 140—150° wurden mit $^2/_3$ der berechneten molekularen Jodmenge in Schwefelkohlenstofflösung einmal unter Zusatz von Eisenjodür, einmal ohne dies, bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Bei der ersten Portion war nach 3 Tagen, bei der zweiten nach 6—7 Tagen Entfärbung eingetreten, also nach etwa derselben Zeit, die die Reaktion bei der oben beschriebenen Jodaddition an die Tetrolsäure in Anspruch genommen hatte. Ein Einfluss auf die Leichtigkeit der Jodaddition seitens der Gruppe C ≡ CH war also hier nicht zu bemerken.

Bei dieser Gelegenheit wurde die Bijodakrylsäure etwas näher untersucht.

Ihre Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Baryumsalze sind in Wasser sehr leicht lösliche Substanzen; sie werden beim Fällen ihrer Lösungen mit Alkohol und Aether als feine Nädelchen erhalten, das Silbersalz ist unlöslich.

Bijodakrylsaures Silber $CHJ = CJ - CO_2 Ag$ fällt beim Versetzen einer Lösung bijodakrylsauren Ammons mit Silbernitrat zunächst als weisse Milch aus, die sich rasch zu atlasglänzenden Blättchen verdichtet. Das Salz ist ziemlich lichtbeständig. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich zu Jodsilber unter Auftreten eines eigentümlichen, die Schleimhäute reizenden Geruchs. Beim trocknen Erhitzen findet schon wenig über 100° Zersetzung statt, während sich der charakteristische Geruch nach Jodacetylen bemerkbar macht.

Analyse: 0,3175 g Substanz gaben 0,1051 g Ag Cl.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_3J_2O_2HAg$.
Ag	24,91	25,18

Bijodakrylsäuremethylester $CHJ = CJ - COO. CH_3$ wurde durch zweistündiges Erwärmen eines Gemisches des Silbersalzes der Bijodakrylsäure mit Jodmethyl im Rohr auf 100° erhalten. Er wurde aus dem Reaktionsgemisch durch Extraktion mit Aether und Abdunsten desselben als ein bald zu bräunlichen Nadeln erstarrendes Oel gewonnen. Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schoss er in farblosen, glänzenden, centimeterlangen Nadeln an, die bei 40° schmolzen.

Analyse: 0,2864 g Substanz gaben 0,1509 g CO_2 und 0,0350 g H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_4J_2O_2H_4$
C	14,37	14,24
H	1,35	1,18

Nachdem in Obigem die Jodadditionsfähigkeit der Säuren mit dreifacher Kohlenstoffbindung auch an der Acetylendicarbonsäure und Tetrolsäure bestätigt gefunden war, wurden noch einige Säuren mit doppelt aneinander gebundenen Kohlenstoffatomen auf ihr Ver-

halten gegen Jod geprüft. Gewählt wurden dazu die Maleïn- und Fumarsäure, ferner die Itakon-Citrakon-Mesakonsäure. Das Resultat war bei allen das gleiche. Nach 8stündigem Erwärmen in ätherischer Lösung auf 100° wurde jedesmal die betreffende Säure bis auf einen gewissen in Schmieren übergegangenen Teil unverändert zurückerhalten. Auch bei einer bis auf 120° gesteigerten Temperatur konnte nie die Spur einer Jodaddition bei einer dieser Säuren nachgewiesen werden.

Es hat sich also auch hier die von Liebermann für das verschiedene Verhalten der Säuren mit doppelter und dreifacher Kohlenstoffbindung aufgestellte Regel betreffs ihrer Additionsfähigkeit gegen Jod bestätigt.

Bezüglich der Leichtigkeit der Jodaddition an Acetylenderivate hat sich eine Verringerung mit der Anzahl der an Stelle der Acetylenwasserstoffe eingetretenen Carboxylgruppen, also vom Acetylen zur Acetylendicarbonsäure, ergeben, dass dagegen der Eintritt von Kohlenwasserstoffresten nicht immer in gleicher Weise wirkt, zeigt die Vergleichung der Tetrolsäure und der Propiolsäure.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule zu Berlin vom Sommer 1891 bis Weihnachten 1892 ausgeführt.

Zum Schlusse erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. C. Liebermann für das ausserordentliche Wohlwollen und die wertvollen Ratschläge, die er mir stets in reichstem Maasse hat zu teil werden lassen, meinen innigsten Dank zu sagen; ebenso Herrn Dr. Bistrzycki für die liebenswürdige Teilnahme, die er für meine Arbeiten gezeigt hat.

THESEN.

I.

Das Dulong-Petitsche Gesetz von den constanten Atomwärmen ist das sicherste Hilfsmittel zur Bestimmung des Atomgewichtes der festen Elemente.

II.

Als Einheit der Atomgewichtee ist der sechszehnte Teil des Sauerstoffatomgewichts zu wählen.

III.

Die Orthooxyazofarbstoffe enthalten keine Hydroxylgruppe.

VITA.

Natus sum ego, Paulus Bruck, Berolini die XXVII mensis Novembris a. h. s. LXX patre David, matre Clara e gente Lipmann, quos vivos esse magnopere laetor. Fidei addictus sum mosaicae. Primis litterarum elementis imbutus gymnasium Berolinense, quod dicitur „zum grauen Kloster", novem per annos frequentavi, ibique auctumno anni MDCCCLXXXVIII maturitatis testimonium adeptus sum. Deinde per semestre unum Universitatis Fredericae Guilelmae Berolinensis, tum unum Universitatis Albertinae Ludovicae Freiburgensis, denique septem Universitatis Berolinensis civis fui et studia philosophica, praecipue chemica persecutus sum.

Scholis et exercitationibus interfui virorum praeclarissimorum, Baumann, Biedermann, Bistrzycki, du Bois-Reymond, Gabriel, Herzfeld, de Hofmann (†), Klein, Kundt, Liebermann, Paulsen, Rammelsberg, Rüdorff, Täuber, Warburg, Willgerodt, Zeller.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago quam maximas semperque habebo.